

二酸化硫黄-スチレン共重合物のスチレン単位のシーケンス分布と光及び熱的挙動

著者	？ 憲 宰
号	992
発行年	1984
URL	http://hdl.handle.net/10097/9739

氏 名	Bae 裴	Hun 憲	Jai 宰
授 与 学 位	工 学 博 士		
学位授与年月日	昭和 60 年 3 月 26 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻		
学 位 論 文 題 目	二酸化硫黄－スチレン共重合物のスチレン単位のシーケンス分布と光及び熱的挙動		
指 導 教 官	東北大学教授 松田 実		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 松田 実	東北大学教授 橋本 春吉	
	東北大学教授 天野 杲		

論 文 内 容 要 旨

1. 緒 論

二酸化硫黄(SO_2)とスチレンのラジカル共重合物であるポリ(スチレン スルホン)は、一般的なフリーラジカル共重合の成長反応の挙動とは異なる特異な重合機構を持っている。その反応機構を推定するために1つの方法としてポリ(スチレン スルホン)のスチレン単位のシーケンス分布を求めることは重要かつ興味ぶかいので、これらに関連して2つの解析方法を通じて検討して、その結果に基づいてポリ(スチレン スルホン)の成長反応機構を推定した。

また、ポリ(スチレン スルホン)は側鎖にフェニル基を持ち、最近接のフェニル基間で励起状態での会合体(エキサイマー)の形成が考えられる。その時、エキサイマー形成の程度はポリ(スチレン スルホン)のスチレン単位のシーケンス分布及びコポリマー鎖の SO_2 単位によって支配されると予測される。すなわち、高分子における光物理過程には励起エネルギー移動があり、ポリ(スチレン スルホン)の励起状態におけるエネルギー移動に対して SO_2 単位が影響を与える可能性があり、これについてスチレン単位のシーケンス分布と関連して検討を行った。

また、ポリ(スチレン スルホン)は主鎖に熱的に弱いC-S結合を持っているので、熱分解がこの結合の切断から始まるならば、その挙動はポリ(スチレン スルホン)のスチレン単位のシーケンス分布と関連性を持つと考えられる。ここでは、組成を異にする多くのポリ(スチレン スルホン)について種々の熱分析、分解 SO_2 ガスの定量を行って、全般的な熱分解機構を推定した。

2. ポリ(スチレン スルホン)のスチレン単位のシーケンス分布の決定及び共重合反応機構

2・1 スチレン単位のスチレン分布の決定

還元的開裂分解反応と ^{13}C -NMR測定との異なる解析方法を通じて検討を行った。

還元的開裂分解反応による解析：NMR、IRなどの分光学的方法などとは全く異なり、ポリ(スチレン スルホン)中のC-S結合を金属Na-エチレンジアミン系の溶媒和電子によって選択的に切断し、プロトン化して得られたスチレンのオリゴマーをWatersの μ -Bondpak-C₁₈逆相分配クロマトグラフィーによって分離、定量することによってスチレン単位のスチレン分布及びコポリマーの組成を求めた。

^{13}C -NMRの測定による解析：ポリ(スチレン スルホン)鎖中のある特定のスチレン単位に着目して ^{13}C -NMRスペクトルの解析を行う場合、極性が大きいSO₂単位がそのスチレン単位に隣接しているかないかによって ^{13}C -NMRスペクトルの化学シフトの差が認められることを利用して行う方法である。ポリ(スチレン スルホン)の α 炭素(メチンの炭素)と β 炭素(メチレンの炭素)の帰属はCaisらの結果(ポリ(スチレン スルホン)とポリ(スチレン- β , β -d₂-スルホン)の

^{13}C -NMRスペクトルを比較することによって行った)を用いた。また、tetrad単位のスチレンの帰属は組成を異にするコポリマーの ^{13}C -NMRスペクトルを比較することによって行った。これからコポリマーの組成とtetrad単位のスチレン分布を求めた。

2・2 ポリ(スチレン スルホン)のスチレン単位のスチレン分布の特徴

2つの方法で得られたスチレン単位のスチレン分布をTableとFig.に示す。還元的開裂分解反応によってスチレン単位のスチレンが9-adまで求めることができたが、 ^{13}C -NMRの測定では、tatradsまでしか求めることができない。得られた結果は互いに大体において一致するし、コポリマー組成も元素分析からの結果とよく一致する。また、得られたスチレン単位のスチレン分布

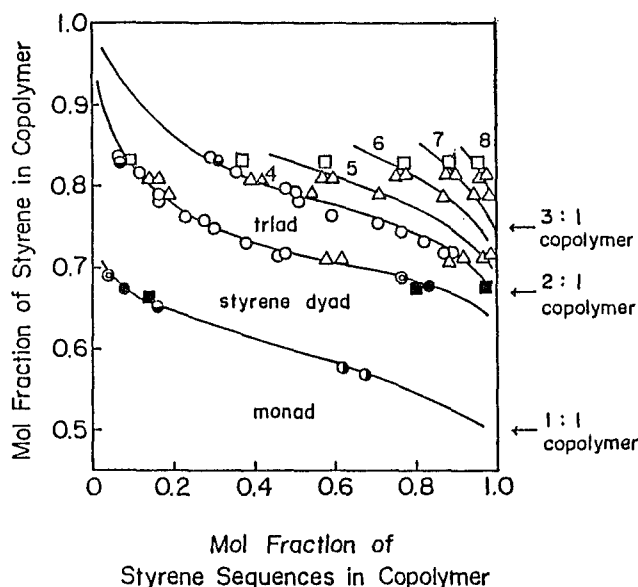


Fig. Relationships between mole fraction of styrene sequences and copolymer composition in poly(styrene sulfone)s.

Method, Δ , \square R.C-HPLC

\circ ^{13}C -NMR

Polymerization temperature ($^{\circ}\text{C}$)

\bullet , \square 30

\bullet 50

\circ , Δ 60

\odot 40

\ominus 0

} From results of Cais et al.

Table. Number fraction of SMnS sequence in poly(styrene sulfone)'s

Sample No	Method	No. fraction of SMnS sequence								P(M)		
		n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	E1. ¹³ C-NMR anal.	HPLC
50-B	¹³ C-NMR ^a	0.08	0.75	0.17								
	HPLC ^b	0.14	0.67	0.16	0.03						0.67	0.68 0.67
M-06	¹³ C-NMR	0	0.47	0.42	0.11							
	HPLC	0	0.60	0.32	0.06	0.02					0.71	0.72 0.71
M-04	¹³ C-NMR	0	0.30	0.46	0.24							
	HPLC	0	0.24	0.32	0.25	0.17	0.02	~0			0.73	0.74 0.75
M-12	¹³ C-NMR	0	0.14	0.34	0.52							
	HPLC	0	0.14	0.20	0.22	0.20	0.14	0.07	0.03	~0	0.77	0.80 0.81

^aused for copolymers^bused for styrene oligomers produced from reductive cleavage

はフリーラジカル重合によって得られた一般的なコポリマーのモノマー単位のシーケンス分布とはかなり違って非常に特徴的である。その特徴を次のようにまとめた。

- ① monad 単位はスチレン含有率が72% (モル) 以上では存在しない。
- ② 高スチレン含有コポリマーほど長いスチレン単位のシーケンスを持つ。
- ③ シーケンス分布は非常に高い規則性を持つ。例えば, (st/SO₂) mole ≐ 2 の場合, スチレン dyad 単位 (SO₂-st-st-SO₂) の分率が0.8である。
- ④ シーケンス分布は反応温度, 反応溶媒などの重合条件には依存せず, 全組成だけに依存する。

2・3 スチレン単位のシーケンス分布からみたポリ(スチレン スルホン)の生成の機構

ポリ(スチレン スルホン)の成長過程を解明するために, 統計的な過程に従う場合のシーケンス分布と実際の分布と比較検討した。統計的な過程として terminal モデル, penultimate モデル, pen-penultimate モデルを用いた。得られた結果は実測値とは違うので, これらのすべての過程の成長方向に進行することだけではポリ(スチレン スルホン)の生成の過程を説明することはできないことが分った。また, pen-penultimate モデルからの結果と実測値が比較的一致するので, ポリ(スチレン スルホン)の共重合反応の生成の機構は pen-penultimate の効果が存在し, 成長スルホニルラジカルと成長スチリルラジカル末端からの逆成長反応を含んでいる一連の素過程によって説明した。

3. ポリ(スチレン スルホン)における光物理過程—エキサイマー形成を中心にして

3・1 ポリ(スチレン スルホン)の共重合物組成とエキサイマー形成との関係

ポリ(スチレン スルホン)は主鎖にスチレン単位を持っているので, 励起状態でのエキサイマー形成が可能である。けい光スペクトルの測定から, ポリ(スチレン スルホン)のけい光スペクトルの型はポリスチレンとまったく同じで, モノマー発光は285 nm に, エキサイマー発光は330

nm に、それぞれ現われることが分った。また、モノマー発光の強度 (I_m) とエキサイマー発光の強度 (I_e) はポリ (スチレン スルホン) のスチレン単位のシーケンス分布、スチレン単位の立体構造、共重合物組成によって影響を受けるので、組成と I_m または I_e との関係に対して調べた。

測定溶媒がテトラヒドロフランの場合、ポリ (スチレン スルホン) のスチレンモル分率と I_e/I_m (エキサイマー発光の強度とモノマー発光の強度の比) は比例関係にあり、スチレン単位の平均長さの影響を受けないことが分った。このことから、励起エネルギー移動が起る場合、 SO_2 単位はエネルギー移動に対して障壁として大きく働かないこと及びエネルギーを大きく吸収しないことが考えられる。

溶媒消光のある 1,2-ジクロロエタン及びクロロホルムを用いた場合、コポリマー中のスチレンのモル分率が約 0.78 までは、組成と I_e/I_m は比例関係を示すが、それ以上では直線からはずれて減少する。溶媒へのエネルギー移動はコポリマー鎖と溶媒との接触によるものと考えられるので、溶媒との接触する回数が多いコポリマーほど励起エネルギー移動は大きくなる。ポリ (スチレン スルホン) は自由な分子運動が SO_2 単位によって妨げられるが、その程度は SO_2 単位の数と比例関係ではなく、コポリマーのスチレンモル分率が約 0.75 まではほぼ同じであると考えられる。

3・2 ポリ (スチレン スルホン) におけるエネルギー移動

ポリ (スチレン スルホン) のコポリマー鎖に沿って励起エネルギー移動が起る場合、 SO_2 単位による影響が目される。これをスチレン単位のシーケンス分布を基に得られた計算値を実際の結果と比較することによって行った。つまり、ポリ (スチレン スルホン) のスチレン単位のシーケンス分布において monad 単位 ($\sim SO_2$ st $SO_2 \sim$) がなく、エネルギー移動に対して SO_2 単位の影響も全くなく、スチレン単位の立体配置もポリスチレンと同じであると仮定して、スチレン単位のシーケンスの長さによる I_e/I_m の形成因子 (fa) を求めた。

還元的開裂分解反応から得られたスチレン単位のシーケンス分布と fa から計算で求めたものは、溶媒による消光がない THF を用いた場合の結果と同じく、 I_e/I_m は共重合物組成に関して直線関係を示した。

また、分子内エネルギー移動を測定する方法として、コポリマーの分子運動を凍結した状態でけい光偏光解消を測定した。その結果、全組成にわたってけい光の偏光は完全に解消されており、側鎖芳香環間の励起エネルギーの移動はかなりの程度であると考えられる。以上の 2 つの結果から、励起エネルギー移動に関する SO_2 単位の影響はほとんどないことが分った。

4. ポリ (スチレン スルホン) の熱分解挙動

4・1 熱分析 (熱重量 (TG) 及び示差走査熱量 (DSC))

熱分析は一定速度で昇温させながら試料の物性を連続的に測定する方法で、熱重量測定 (TG) と示差走査熱量測定 (DSC) を行った。

熱重量測定：ポリ (スチレン スルホン) の組成と熱分解温度との関係を調べた。コポリマーのスルホン基の含有率の高いものほど熱分解温度が低いことが分った。しかし、全組成領域にわたって直線関係ではなく、スチレン含有率が約 66–80 モル% の間では直線関係であり、66 モル% より低い場合は直線上よ

り低い温度で始まり、80 モル%以上の場合には直線上よりも高い温度で熱分解が始まることが分った。これらの結果に対しては次のように考えられる。熱分解はラジカル機構であり、コポリマーの熱的に弱い結合であるC-S結合の切断で熱分解は始まるということである。しかし、ポリ(スチレン スルホン)のスチレン単位のシーケンス分布は一般的な統計的な分布ではなく特徴的である。すなわち、スチレン含有が約72モル%までのコポリマーはスチレン monad シーケンス($\sim\text{SO}_2\text{ st SO}_2\sim$)が存在するので、 SO_2 単位どうしの極性的反発が強く、熱分解は直線性から外そうされる温度よりも低い分解温度を示す。スチレン含有率が約72-80モル%のコポリマーには $\sim\text{SO}_2\text{ st SO}_2\sim$ シーケンスが全く存在しないこと及びスチレン単位のシーケンスに類似性があるので熱分解挙動とコポリマーの組成は直線関係で現われる。スチレン含有率が80モル%以上では長いスチレン単位のシーケンスがより多く含まれているのでより高い温度で熱分解は始まると考えられる。

また、分子量と熱分解温度との関係を調べた。ほぼ同じ組成のポリ(スチレン スルホン)を用いた場合、その熱分解温度は分子量による影響はほとんどなくほぼ同じ分解温度を示すのに対して、ポリスチレンは低分子量のほうが高分子量のポリスチレンに比べてやや低い温度で熱分解が起こることが分った。ここで用いたコポリマーはその組成がほぼ同じでかつスチレン単位のシーケンス分布も同じであるから、初期にランダム的にC-S結合が切れ、短いスチレンオリゴマーのジラジカルが生じ、これが主としてスチレンモノマーに分解していく熱分解反応が起っていると考えられる。

示差走査熱量測定：ポリ(スチレン スルホン)のDSC曲線で2つの段階の吸熱反応を示した。また、コポリマーの SO_2 単位の含有率が多いほど、第1段階と第2段階との温度差が大きくなることが分った。これらの2つの吸熱反応を確認するためにESR測定を通じて発生ラジカルを調べた。ESRのシグナルの出現とその強度の増加はDSC曲線の第2段階とよく対応することが分った。また、このESRのシグナルのg値からC-S結合の切断によって生じる炭素フリーラジカルであると認められた。これらの結果を用いて熱分解機構を推定した。

4・2 二次転移温度(T_g)と熱分解温度との関係

ポリ(スチレン スルホン)のスチレン含有率が高くなるにつれて、直線的に T_g は低くなる。 T_g はコポリマー鎖のセグメントのミクロブラウン運動が始まる温度であり、コポリマー鎖の回転や振動が SO_2 単位の数と比例して妨害されるからである。つまり、熱分解はスチレン単位のシーケンス分布の影響を受けるのに対して、 T_g は SO_2 単位の数の影響を大きく受けることが分った。

4・3 ポリ(スチレン スルホン)の熱分解機構

ポリ(スチレン スルホン)の熱的に弱いC-S結合が同時に切断されることで熱分解は始まって、生じるスルホニルフリーラジカルは非常に速い速度で SO_2 分子となり、 SO_2 分子はすみやかに反応系から離脱する。また、スチリルフリーラジカルからはジッパー的に解重合が比較のおそい速度で起り、分解物としてスチレンモノマーを生成しながら反応は進行していると考えられる。

5. 総 括

本研究ではポリ（スチレン スルホン）のスチレン単位のスチレン分布を明らかにして、その結果に基づいて共重合成長反応機構の推定と光及び熱的挙動について研究を行い、考察を行ってきた。ポリ（スチレン スルホン）のスチレン単位のスチレン分布はフリーラジカル共重合によって得られた一般的なコポリマーのモノマー単位のスチレン分布とは全く異なる特徴的であることが分った。また、特徴的なスチレン分布が光及び熱的挙動に反映されていることが分った。

審 査 結 果 の 要 旨

最近、 SO_2 とスチレンの共重合物であるポリ(スチレン スルホン)は光及び電子線によるリソグラフのポジ形レジスト材料として注目されている。これはこの共重合物が分解し易いことに起因するが、共重合物の組成、とくに共重合物中のスチレン単位のシーケンス分布と共重合物の光物理過程及び分解性との関係は明らかになされていない。本論文はこれらの点を定量化し、分解性に対して最適の共重合物をデザインすることを目的としたもので、全編5章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の意義と目的について述べている。

第2章ではポリ(スチレン スルホン)のスチレン単位のシーケンス分布の決定及び分布を基にこの共重合物の生成反応機構について述べている。分布は共重合物の還元分解法で得られるスチレンオリゴマーの定量及び共重合物の ^{13}C -NMRの測定の方法で決定している。前者の決定法により9量体までのスチレンオリゴマー、即ち、共重合物においてスチレン単位が9個まで連続して結合しているシーケンスの定量に成功している。これらのシーケンスを含めて分布曲線を得、これに最もよく合致する生成機構を提案している。

第3章ではこの共重合物中の隣り合う2個の側鎖フェニル基間で生じる励起会合体エキサイマーの定量により、共重合物の光物理過程を研究した結果について述べている。即ち、共重合物中のスルホン単位はエネルギー移動の障壁としては作用しないこと、エキサイマーの生成は前章で決定した共重合物のスチレンのシーケンス分布と相関関係を持つこと、スチレン単位の立体配座がエキサイマー生成に関係していることなどを明らかにしている。

第4章ではこの共重合物の熱分解挙動について研究した結果を述べている。共重合物中のスチレン含量が小さくなる程熱分解の開始温度(T_d)が低くなり、ガラス転移温度(T_g)は高くなること、そして当モルのスチレン単位と SO_2 単位とからなる交互共重合物では T_d と T_g がほぼ同一になること、また、ESRの測定結果から SO_2 単位の共重合物からの脱離は非常に早いことを見出しているが、これらはポジ形のリソグラフ材料をデザインする上で重要な知見である。

第5章は総括である。

以上要するに本論文は、ポリ(スチレン スルホン)のスチレン単位のシーケンス分布と共重合反応機構、光物理過程、及び熱分解挙動との間の関係を明らかにしたもので、高分子工学の進展に寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。